

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Radek Buldra

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Povlaky zlepšující kluznost polyetylenových substrátů

Radek Buldra

Bakalářská práce

2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	<b>Radek Buldra</b>
Osobní číslo:	<b>C17379</b>
Studijní program:	<b>B2802 Chemie a technická chemie</b>
Studijní obor:	<b>Chemie a technická chemie</b>
Téma práce:	<b>Povlaky zlepšující kluznost polyetylenových substrátů</b>
Zadávající katedra:	<b>Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek</b>

### Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Vyberte vhodné suroviny pro formulace povlaků, které mají za úkol zvýšit kluznost polyetylenových podkladů.
3. Na základě předchozího výběru připravte povlaky na polyetylenových substrátech.
4. U připravených povlaků stanovte jejich povrchovou energii a hydrofobitu.
5. Diskutujte vliv jednotlivých složek povlaku na výslednou kluznost vzorků.
6. Nalezněte formulaci povlaku s nejlepšími kluznými vlastnostmi.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. David Veselý, Ph.D.**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **20. prosince 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

L.S.



---

**Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne \_\_\_\_\_

Radek Buldra

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Davidovi Veselému, Ph.D. za cenné rady a nekonečnou trpělivost při vedení mé bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Miroslavovi Novákovi, Ph.D. a Haně Majové za cenné rady v laboratoři, jež byly nedílnou součástí přípravy a měření vzorků, které daly vzniknout této práci.

Speciální poděkování pak patří mé rodině a přátelům, kteří drželi při mně, i když to se mnou leckdy neměli jednoduché.

## **Anotace**

Cílem této práce je příprava formulace povlaků, které se vyznačují extrémně hydrofobními vlastnostmi a částečnou elektrickou vodivostí, a jsou tak vhodné jako hydrorepelentní impregnace pro polyethylenové povrchy. Tohoto efektu bylo dosaženo úpravou polydimethylsiloxanového oleje a oktyltriethoxysilanu přidáním uhlíkatých sazí a nanočástic ZnO. Rovnoměrné nanešení na polyethylenový substrát bylo dosaženo metodou spin-coating.

## **Klíčová slova**

silikon, polysiloxan, hydrofobizace, silikonový olej, polyethylen, oxid zinečnatý, nanočástice, saze, PDMS, OTEOS, spin coating

## **Title**

Hydrophobic coatings for polyethylene substrates

## **Annotation**

This thesis is focused on preparing a coating formulation of polysiloxanes, so as to provide desired properties like super-hydrophobicity and electrical conductivity. The goal was to create an ideal hydrorepellent impregnation suitable for polyethylene surfaces. These properties were achieved by modifying polydimethylsiloxane oil (PDMS) and octyltriethoxysilane (OTEOS) with carbon black and zinc (II) oxide in form of nanoparticles. Spin coating method was used to provide thin and evenly spread layer.

## **Keywords**

Silicone, polysiloxane, super-hydrophobic, silicone oil, polyethylene, zinc oxide, nanoparticles, carbon black, PDMS, OTEOS, spin coating

## Obsah

Úvod.....	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Vlastnosti a struktura polysiloxanových polymerů.....	13
1.2 Příprava silikonů.....	15
1.2.1 Syntéza výchozích látek.....	16
1.2.1.1 Grignardova syntéza.....	17
1.2.1.2 Přímá syntéza.....	17
1.2.1.3 Adice alkenů.....	18
1.2.1.4 Polykondenzace s využitím elektropozitivního kovu.....	18
1.3 Principy vzniku polysiloxanů.....	19
1.4 Formulace povlaku a jeho vlastnosti.....	20
1.4.1 Složky hydrofobního povlaku.....	21
1.4.2 Vlastnosti uhlíkatých sazí.....	21
1.4.3 Vlastnosti nanočástic oxidu zinečnatého.....	23
1.5 Metody nanášení povlaku na substrát.....	24
1.5.1 Spin coating.....	24
2 Experimentální část.....	26
2.1 Specifikace použitých látek.....	26
2.1.1 Polydimethylsiloxan.....	26
2.1.2 Oktyltriethoxysilan.....	27
2.1.3 Saze.....	29
2.1.4 Nanočástice oxidu zinečnatého.....	29
2.2 Specifikace použitých zařízení a přístrojů.....	30
2.3 Příprava vzorků.....	30
2.3.1 Příprava vzorků na bázi PDMS.....	30
2.3.2 Příprava vzorků na bázi OTEOS.....	31
2.4 Nanášení zkušebních filmů.....	32
2.5 Měření povrchové energie.....	32
2.5.1 Povrchová energie.....	32
2.5.2 Měření kontaktních úhlů.....	33
2.5.3 Vyhodnocení pomocí Owens-Wendt-Rabel-Kaelbenovy metody.....	34
3 Výsledky a diskuze.....	36



3.1 Povlaky na bázi PDMS s přídavkem sazí.....	37
3.2 Povlaky na bázi PDMS s přídavkem nanočástic ZnO.....	39
3.3 Povlaky na bázi OTEOS s přídavkem sazí.....	40
3.4 Povlaky na bázi OTEOS s přídavkem nanočástic ZnO.....	42
Závěr.....	44
Seznam použité literatury.....	45

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Obecná struktura polysiloxanů

Obrázek 2: Vzorec poly(dimethylsiloxanu) – PDMS

Obrázek 3: Příklady substituentů vyskytujících se v silikonových sloučeninách

Obrázek 4: Závislost teploty na viskozitě u PDMS v porovnání s minerálními oleji

Obrázek 5: Ilustrace dieselových spalin obsahujících saze

Obrázek 6: Methyl-terminovaný poly(dimethylsiloxan)

Obrázek 7: Oktyltriethoxysilan

Obrázek 8: Graf závislosti  $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$  na  $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$  k určení povrchové energie PDMS metodou

OWRK

Obrázek 9: Grafické znázornění OWRK metody pro vzorky 1-5 (PDMS s přídavkem sazí)

Obrázek 10: Grafické znázornění OWRK metody pro vzorky 11-15 (PDMS s přídavkem ZnO)

Obrázek 11: Grafické znázornění OWRK metody pro vzorky 6-10 (OTEOS s přídavkem sazí)

Obrázek 12: Grafické znázornění OWRK metody pro vzorky 16-20 (OTEOS s přídavkem ZnO)

## Seznam rovnic

Rovnice 1: Rovnice hydrolýzy diethoxydiethylsilanu

Rovnice 2: Hydrolýza a následná kondenzace chlorsilanů

Rovnice 3-6: Rovnice popisující reakce Grignardovy syntézy alkylchlorsilanů

Rovnice 7: Přímá syntéza alkylsilanů dle Rochowa

Rovnice 8,9: Rovnice adice alkenů a výroby trichlorovinylsilanu

Rovnice 10: Wurtzova reakce

Rovnice 11: Rovnice hydrolyzy trimethylchlorosilanu

Rovnice 12: Hydrolyza a následná kondenzace dimethyldichlorosilanu za vzniku PDMS

Rovnice 13: Hydrolyza a kondenzace methyltrichlorosilanu za vzniku rozvětveného polymeru

Rovnice 14: Hydrolyza a kondenzace oktyltriethoxysilanu

Rovnice 15: Youngova rovnice

Rovnice 16: Spojení rovnice adhezni práce s Youngovou rovnicí

Rovnice 17: Rovnice přímky pro výpočet povrchové energie metodou OWRK

### **Seznam tabulek**

Tabulka 1: Složení vzorků na bázi PDMS s přidavkem uhlíkatých sazí

Tabulka 2: Složení vzorků na bázi PDMS s přidavkem nanočástic ZnO

Tabulka 3: Složení vzorků na bázi OTEOS s přidavkem uhlíkatých sazí

Tabulka 4: Složení vzorků na bázi OTEOS s přidavkem nanočástic ZnO

Tabulka 5: Tabulka naměřených kontaktních úhlů pro PDMS

Tabulka 6: Tabelované hodnoty složek povrchového napětí pro použité testovací kapaliny (

Tabulka 7: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 1-5 (PDMS s přidavkem sazí)

Tabulka 8: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 1-5 (PDMS s přidavkem sazí)

Tabulka 9: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 11-15 (PDMS s přidavkem ZnO)

Tabulka 10: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 11-15 (PDMS s přidavkem ZnO)

Tabulka 11: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 6-10 (OTEOS s přidavkem sazí)

Tabulka 12: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 6-10 (OTEOS s přidavkem sazí)

Tabulka 13: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 16-20 (OTEOS s přidavkem ZnO)

Tabulka 14: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 16-20 (OTEOS s přidavkem ZnO)

## Seznam zkratk

PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
OTEOS	Oktyltriethoxysilan
HDTMOS	Hexadecyltrimethoxysilan
FDA	Food and Drug Administration (Úřad pro kontrolu potravin a léčiv)
GRASE	Generally Recognized as Safe and Effective (Všeobecně označený za bezpečný a efektivní)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemická depozice par)
PVD	Physical Vapor Deposition (Fyzikální depozice par)
OFET	Organic Field Effect Transistor (Technologie transistoru využívající organické polovodiče)
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleova metoda
HDPE	High density polyethylene (Polyethylen s vysokou hustotou)

## Úvod

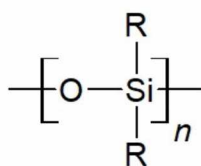
Polysiloxany, též známé jako silikony, jsou typem polymerů, které svoji strukturu staví na atomech křemíku a kyslíku, jež jsou doplněny o postranní uhlovodíkové řetězce. Jejich vlastnosti můžou být poněkud různorodé, neboť mohou být ovlivněny jak stupněm polymerace, tj. jak rozsáhlá je kostra polymeru, tak i délkou samotných uhlovodíkových zbytků. Vhodnými kombinacemi tak můžeme dosáhnout například silikonu, který je vhodný pro nanášení z kartuše jakožto tmel, jiná kombinace může poskytnout například viskózní olej či vazelínu.

Mimo skutečnost, že existuje celá paleta variací těchto organokřemíkových polymerů, je jejich praktická použitelnost velmi rozsáhlá díky širokému spektru jejich vlastností. Jejich vlastnosti, jako je inertnost, tepelná stálost, odolnost vůči UV záření, hydrofobní a dobré mechanické vlastnosti je předurčují k běžným použitím jako tmely, aditiva do nátěrových hmot, lubrikanty, ale i jako elektrické a tepelné izolanty. Své uplatnění však nachází i v oblastech medicíny a potravinářském průmyslu, což je dáno jejich atoxicitou a biokompatibilitou. Jsou také hodnoceny jako materiál neškodící životnímu prostředí, což zejména v současné době významně zvyšuje jejich využitelnost.

## 1 Teoretická část

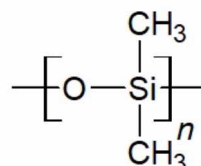
### 1.1 Vlastnosti a struktura polysiloxanových polymerů

Jako silikony jsou zpravidla označovány všechny organokřemičité polymery. Jejich základní skelet je tvořen alternující strukturou křemíku a kyslíku [1], což je patrné z obrázku 1, který popisuje obecnou strukturu siloxanových polymerů.



Obrázek 1: Obecná struktura polysiloxanů

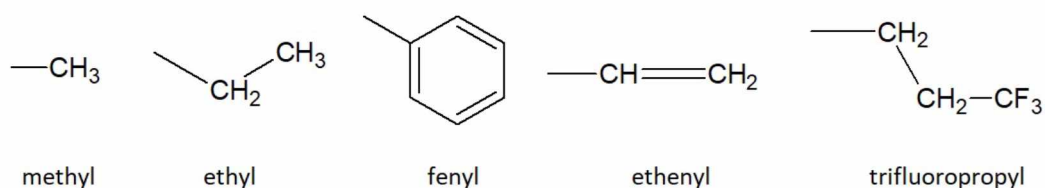
Název polymeru se skládá z předpony poly, značící polymer, názvu organického řetězce, a přípony siloxan. V případě polymeru, ve kterém jsou obě organické skupiny methyl tak získáváme poly(dimethylsiloxan), který je znázorněn na obrázku 2.



Obrázek 2: Vzorec poly(dimethylsiloxanu) – PDMS

Typ organických struktur vázaných na atom křemíku prakticky není omezený. Mezi běžné substituenty tak patří methyl, ethyl, fenyl, ale i například řetězce s dvojnou vazbou (ethenyl), či halogensubstituované řetězce (trifluoropropyl), viz obrázek 3. Typ substituentu je rozhodující pro vlastnosti výsledného polymeru. Délka, polarita, či násobné vazby na

substituentu mohou způsobit například rozdílnou míru síťování a tedy rozdílnou viskozitu produktu, ovlivněny jsou i ostatní vlastnosti, jako např. hydrofobita.



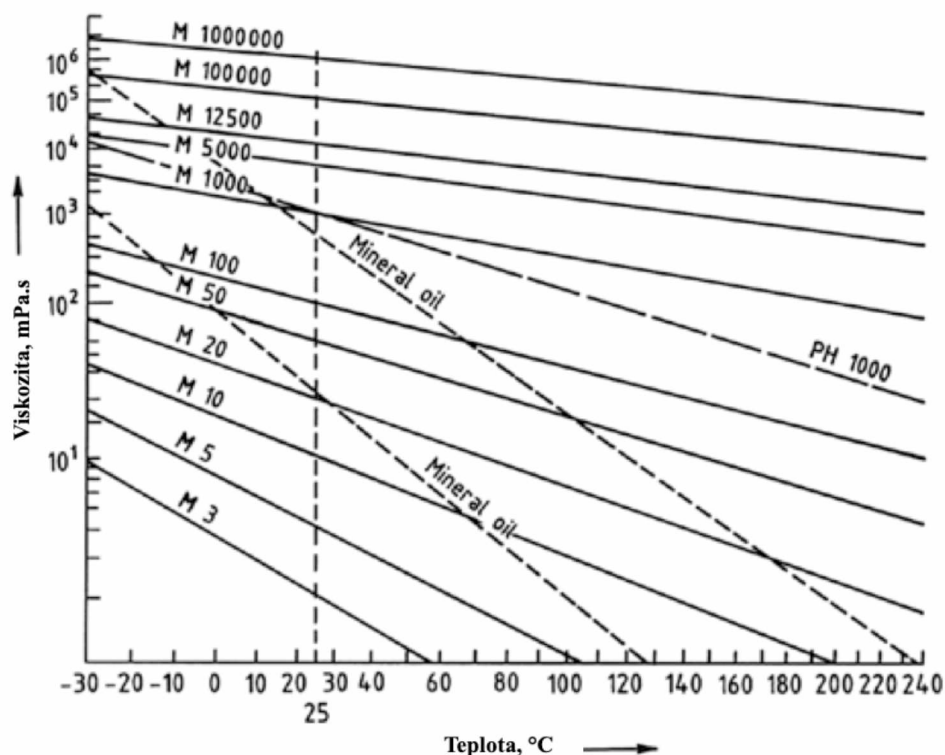
*Obrázek 3: Příklady substituentů vyskytujících se v silikonových sloučeninách*

Vazba mezi křemíkem a kyslíkem je důležitá zejména díky její vysoké vazebné energii (452kJ/mol, pro srovnání vazba C-C 346kJ/mol).<sup>[2] [3]</sup> Právě charakteristika této vazby je důvodem vysoké tepelné stability a inertnosti silikonových polymerů. Silikony jsou schopny odolávat extrémním výkyvům teplot, přičemž platí, že čím kratší řetězec, tím je jeho odolnost vůči vysokým teplotám nižší; zároveň bylo zjištěno, že přídavek oktoátu zirkoničitého a ceričitého působí jako stabilizátor dvojevazebných polymerů až do 400°C<sup>[4]</sup>. Hovořit můžeme i o dobré UV stabilitě, a to zejména u řetězců, ve kterých se nevyskytují násobné vazby.

Zajímavostí u silikonových olejů je skutečnost, že se jejich viskozita nijak výrazně nemění s rostoucí teplotou ve srovnání např. s minerálními oleji, běžně používanými například v motorech automobilů, přičemž platí, že čím vyšší je molekulová hmotnost, tím je viskozita méně ovlivněna teplotou. Závislost viskozity na teplotě pro různé silikonové oleje je znázorněna na obrázku 4. Též nezůstává bez povšimnutí chování fenylmethylsiloxanového oleje (v grafu označený jako PH 1000), které se oproti polydimethylsiloxanu výrazně blíží chování minerálních olejů.<sup>[1]</sup>

Silikonové polymery se dále vyznačují tím, že odpuzují vodu. Tuto vlastnost nazýváme hydrofobitou, a je zapříčiněna orientací a povahou organických skupin navázaných na atom křemíku. Ne všechny skupiny však zajišťují dobrou hydrofobicitu; polární skupiny zapříčiní vyšší afinitu k dipólu vody, a tím pádem zvýšení hydrofility.

Pakliže chceme dosáhnout dobře hydrofobního polymeru, máme v zásadě dvě možnosti. Tou první je využití polymeru s velmi vysokým stupněm polymerace (řádově až několik milionů merů). Takový polymer přestává být lineární, a časté překryvy nepolárního polymerního řetězce tvoří molekulární „sítě“, která odpuzuje molekuly vody.

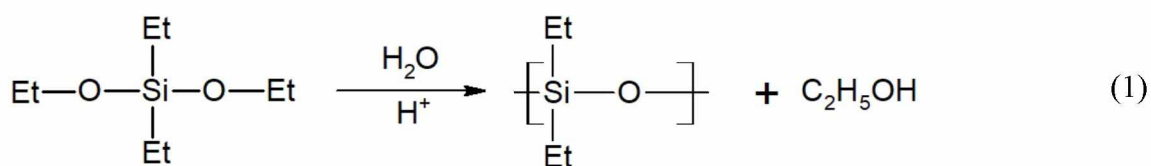


Obrázek 4: Závislost teploty na viskozitě u PDMS v porovnání s minerálními oleji <sup>[1]</sup>

Další z možností je využití dlouhých alkylových skupin navázaných na atom křemíku. K přípravě takového polymeru můžeme využít komerčně dobře dostupný a levný oktyltrimethoxysilan. Při použití delšího řetězce (např. hexadecyltrimethoxysilanu, dále jen HDTMOS a delších) bychom mohli očekávat snížení povrchového napětí, avšak špatná dostupnost a vysoká cena HDTMOS převažují jeho výhody. Dle výzkumu čínských vědců pod vedením H. Changa <sup>[5]</sup> je přínosné využití HDTMOS jakožto hydrofobního agregačního činidla v kombinaci s tetraethoxysilanem (TEOS) k přípravě kompozitních nátěrů k ochraně dřeva a jiných porézních materiálů.

## 1.2 Příprava silikonů

Existenci organokřemíkových sloučenin předpověděl Jean-Baptiste Dumas v roce 1840, v roce 1857 pak byla připravena sloučenina dnes známá jako trichlorsilan. V roce 1872 připravil německý chemik Albert Ladenburg první siloxanový polymer hydrolyzou diethoxydiethylsilanu v kyselém prostředí.<sup>[6]</sup> Tato reakce je znázorněna v rovnici 1.



*Rovnice 1: Rovnice hydrolyzy diethoxydiethylsilanu*

Sloučeninami křemíku se zabýval také britský vědec Frederic Stanley Kipping v letech 1899-1944. Ačkoliv si v té době nebyl vědom úspěchu, který jeho výzkum přinesl, zůstávají jeho zásluhy na poli křemíkových materiálů zcela zásadní a je dnes považován za otce moderní chemie silikonů. Jedním z jeho nejpřínosnějších objevů je využití Grignardových činidel k přípravě chlorsilanů a jeho pozdější objevení principu kondenzace silandiolů, jakožto základního principu polymerační technologie polysiloxanů. Dále je mu připisováno zavedení pojmu silikon, jelikož nesprávně považoval produkty hydrolyzy disubstituovaných chlorsilanů za analogii ke ketonům.<sup>[6]</sup>

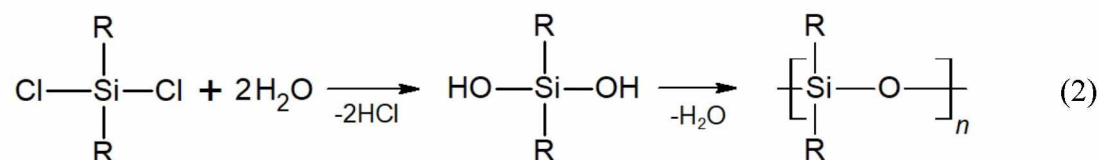
Během poválečné éry zažily silikonové pryskyřice obrovský rozvoj, zejména díky objevu tzv. Rochowovy přímé syntézy organokřemičitých halogenidů, jež je významná zejména při výrobě methyl a fenyl chlorsilanů. V současné době jsou silikony masově vyráběným a užívaným materiálem v mnoha odvětvích od průmyslu a stavebnictví až po lékařské aplikace.

V zásadě existují čtyři průmyslově využívané metody k výrobě chlorosilanů, jakožto výchozích látek pro výrobu polysiloxanů. Patří mezi ně Grignardova syntéza, Rochowova (přímá) syntéza, adice alkenů a sodíková kondenzace.

### 1.2.1 Syntéza výchozích látek

Jako výchozí látky pro výrobu silikonů typicky slouží chlorsilany, které reakcí s vodou hydrolyzují na hydroxysloučeniny. Ty pak kondenzují a poskytují výsledný polymer, viz rovnice 2.

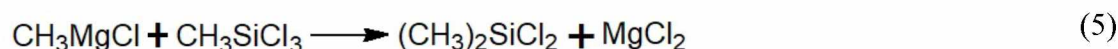
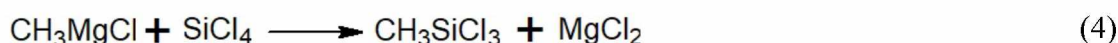




Rovnice 2: Hydrolyza a následná kondenzace chlorsilanů

### 1.2.1.1 Grignardova syntéza

Využití Grignardových činidel při přípravě chlorosilanů bylo objeveno prof. Kippingem v roce 1904. Reakcí alkyl/aryl halogenidu s organochovečnatým činidlem a následná reakce s chloridem křemičitým v nepolárním aprotickém rozpouštědle (typicky éter) získáváme produkty dle rovnic 3, 4, 5, 6.<sup>[7]</sup>

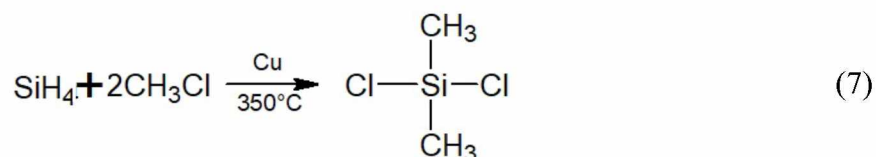


Rovnice 3,4,5,6: Rovnice popisující reakce Grignardovy syntézy alkylchlorsilanů

Produkty jsou následně filtrovány k oddělení  $\text{MgCl}_2$  a rozdestilovány. Tato metoda zůstává i nadále velmi využívaná, zejména díky možnosti navázat prakticky jakoukoliv alkyl skupinu. Mezi její nevýhody patří velký počet reakčních kroků a bezpečnostní rizika spojená s prací v éterickém prostředí.<sup>[6][7]</sup>

### 1.2.1.2 Přímá syntéza

Přímá syntéza alkyl- a aryl- siloxanů probíhá reakcí alkyl- (aryl-) halogenidů s elementárním křemíkem za katalýzy měděným práškem při teplotách okolo  $350^\circ\text{C}$ . Pro aryl- halogenidy se jako nejvhodnější jeví prášek stříbrný. Rovnice syntézy je znázorněna v rovnici 7.<sup>[8]</sup>

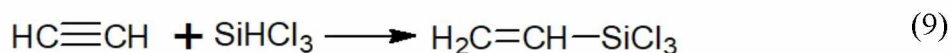
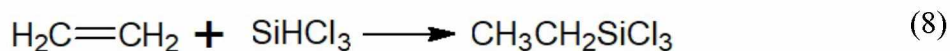


*Rovnice 7: Přímá syntéza alkylsilanů dle Rochowa*

Tato reakce, poprvé popsaná E. G. Rochowem v roce 1945, poskytuje v ideálním případě zhruba 73% podílu dimethyldichlorosilanu, 6% chlorotrimethylsilanu a okolo 9% trichloromethylsilanu, zbylý podíl tvoří stopy dalších silanů. Produkty reakce jsou dále rozdestilovány obdobně jako v případě Grignardovy syntézy. Tento postup není tak univerzální jako Grignardova syntéza, nicméně dobře slouží k výrobě průmyslově významných methyl- a fenylochlorsilanů.<sup>[6]</sup>

### 1.2.1.3 Adice alkenů

Reakcí trichlorsilanu s nenasycenými uhlovodíky za zvýšené teploty lze získat některé druhy alkylchlorsilanů (nejnižší však ethylchlorsilan), vnést lze též viny skupinu či cykloalkany. Tyto děje popisují rovnice 8 a 9.<sup>[9]</sup>

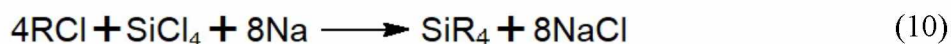


*Rovnice 8,9: Rovnice adice alkenů a výroby trichlorovinylsilanu*

Jelikož jsou alkeny poměrně levnou surovinou, a reakce poskytuje dobrý výtěžek, je tato metoda průmyslově využívána k přípravě výchozích látek pro výrobu polysiloxanů, zejména pak ethylchlorsilanu a vinylchlorsilanu.

#### 1.2.1.4 Polykondenzace s využitím elektropozitivního kovu

Tato metoda spočívá v reakci organického chloridu s tetrachlorsilanem za přítomnosti silně elektropozitivního kovu (sodík, draslík, lithium) dle rovnice 10.

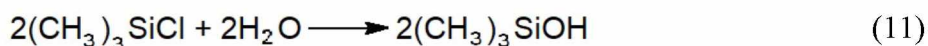


*Rovnice 10: Wurtzova reakce*

Jelikož tato reakce v principu neposkytuje chlorsilany, nýbrž alkylsilany (chlorsilany se v ní vyskytují v nízkém množství jakožto vedlejší produkt reakce), není tato metoda příliš používaná. Nevýhoda této metody je též bezpečnostní riziko při manipulaci se silně reaktivními kovy.<sup>[6]</sup>

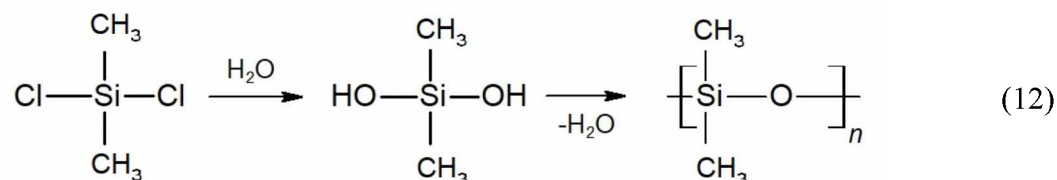
### 1.3 Principy vzniku polysiloxanů

Hydrolyzou chlorsilanů dochází k zavedení hydroxyskupiny namísto atomu chloru, přičemž odstupuje kyselina chlorovodíková. Produkty hydrolyzy chlorsilanů následně kondenzují za odštěpení molekuly vody, přičemž vzniká siloxanová vazba -Si-O-Si-O-. Monochlorované silany, jako například chlorotrimethylsilan tak s vodou reagují za vzniku trimethylhydroxysilanu, který spontánně kondenzuje na hexamethyldisiloxan dle rovnice 11.<sup>[27]</sup>



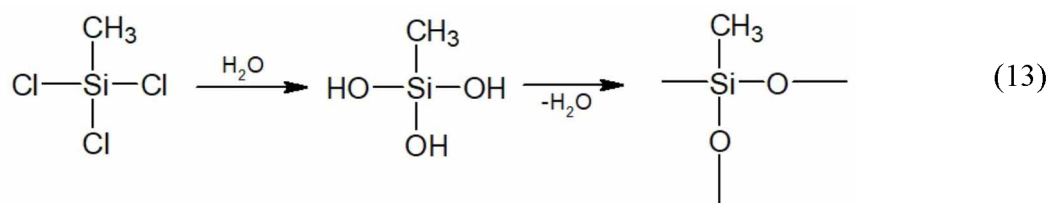
*Rovnice 11: Rovnice hydrolyzy trimethylchlorsilanu*

Pakliže stejnou reakci provedeme se silanem obsahující dva atomy chloru, získáme lineární polymer, viz rovnice 12.



*Rovnice 12: Hydrolyza a následná kondenzace dimethyldichlorosilanu za vzniku polydimethylsiloxanu*

Hydrolyza a následná polykondenzace trichlorovaných a tetrachlorovaných silanů vytváří síťové struktury, viz rovnice 13.



*Rovnice 13: Hydrolyza a kondenzace methyltrichlorosilanu za vzniku rozvětveného polymeru*

Jak je na první pohled patrné, existuje celá škála možností uspořádání stavebních siloxanových jednotek, což je důvod, proč existuje nepřehledné množství silikonových materiálů. Připočteme-li skutečnost, že můžeme na atom křemíku vázat téměř jakékoliv uhlovodíkové řetězce, a vlastnosti polymeru můžeme ovlivnit i počtem stavebních jednotek (merů), jsou možnosti vsutku nekonečné.

#### 1.4 Formulace povlaku a jeho vlastnosti

Zlepšení vlastností povlaků se v průmyslových aplikacích často provádí modifikací bází, které jsou již známé a dostupné. Přidáváním vhodných aditiv do pojiva s určitými vlastnostmi je možné tyto vlastnosti změnit, či je upravit tak, aby vyhovovaly zamýšlenému využití v praxi.

### 1.4.1 Složky hydrofobního povlaku

Vlastnosti polysiloxanů jsou samy o sobě velmi vhodné k vytváření hydrofobních povlaků na různých podkladových materiálech. Mezi typické substráty využívající hydrofobní vlastnosti a vysokou kluznost polysiloxanů patří například dřevo, beton (ochranné povlaky na budovách sloužící jako preventivní opatření proti vandalismu), kovy (typicky jako mazivo a ochrana před vlhkostí kovových součástí, hojně využívané zejména u automobilů a strojní techniky), pryže a ostatní produkty gumárenského průmyslu (udržující dobré mechanické vlastnosti materiálu zmírněním dopadu povětrnostních vlivů), či právě již zmiňovaný polyetylen, u kterého využíváme kluzné vlastnosti třeba při jeho využití jakožto separátoru u odlévacích forem, či jako ochranu před povětrnostními vlivy.

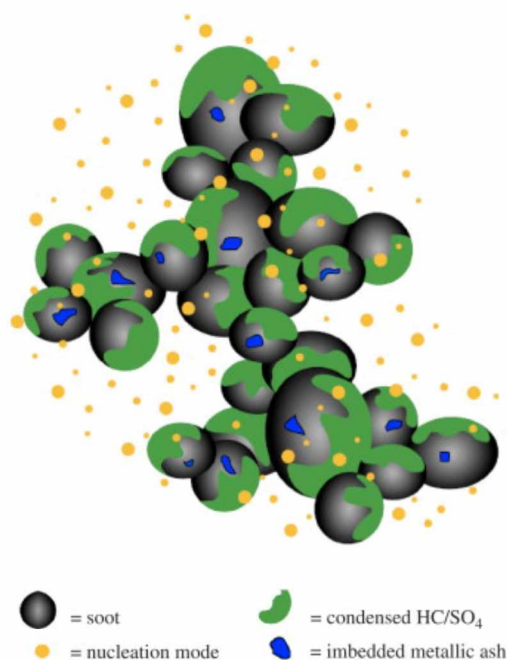
Vzhledem k tomu, že každý z těchto materiálů je rozdílný, a tudíž vyžaduje rozdílné ošetření, se nabízí možnost využít silikony jako bázi povlaku, a jeho vlastnosti následně přizpůsobit tak, aby lépe vyhovoval konkrétním aplikacím. K tomuto účelu využíváme celou paletu možných aditiv, které zlepšují vlastnosti a zjednodušují manipulaci s povlakem. Řadu přípravků na bázi modifikovaných polysiloxanů známe například z hobbymarketů, jmenovat můžeme třeba Silkal 93, či WD 40 Specialist.

Mezi vhodná aditiva zlepšující kluzné vlastnosti silikonů patří například saze, grafit, oxid zinečnatý, oxid titaničitý, nebo uhličitán vápenatý. Tato aditiva jsou běžně používána v hydrofobizačních přípravcích užívaných ve stavebnictví.<sup>[10]</sup>

### 1.4.2 Vlastnosti uhlíkatých sazí

Saze, jakožto forma uhlíku, vznikají spalováním uhlovodíků. Tvorbu sazí pak ovlivňuje typ uhlovodíku (aromatické uhlovodíky tvoří saze lépe než alifatické), u alifatických uhlovodíků pak schopnost tvořit saze rozhoduje například druh plamene.

Se sazemi se setkáváme poměrně běžně. Klasickým případem výskytu sazí je spalovací motor na naftová paliva. Tyto saze však nejsou úplně čisté, neboť jsou kontaminovány dalšími produkty spalování, polycyklickými aromatickými uhlovodíky, či například kovovými částmi uvolněnými z motoru. Částice tohoto typu sazí je znázorněna na obrázku 5.



*Obrázek 5: Ilustrace dieselových spalín obsahujících saze [11]*

Takto připravené saze nevyhovují požadavkům na čistotu a jejich vlastnosti se též liší, zejména z důvodu nekonzistentní struktury. V této práci se tedy budeme zabývat sazemi speciálně vytvořenými pro chemické účely, tak, aby splňovaly požadavky na čistotu a zejména mající stejné vlastnosti v celém objemu.

Tento druh sazí, který obsahuje více než 97% uhlíku, je široce využíván v mnoha průmyslových odvětvích, ať už jako pigment v polygrafických aplikacích (anglický název tohoto typu sazí je „carbon black“, volně přeloženo jako uhlíková černě), tak v gumárenském průmyslu jako aditivum zlepšující celkové vlastnosti pryže (zejména pak pneumatik). Jejich sorpční vlastnosti jsou pak využívány např. k záchytu plynných nečistot ve spalovnách.<sup>[12] [13]</sup>

V zásadě existují dva nejrozšířenější způsoby výroby sazí. První způsob, tj. výroba z aromatických uhlovodíkových olejů spočívá v jejich spalování za omezeného přístupu vzduchu a následného sušení a jímání sazí. Tento způsob je nejrozšířenější, v USA pokrývá zhruba 90% výrobní kapacity sazí.<sup>[14] [15]</sup>

Druhým způsobem, v podstatě pokrývajícím zbylých 10% průmyslové produkce sazí, je termický proces výroby sazí z plynné suroviny. Jedná se v podstatě o krakování uhlovodíkových plynů za vysoké teploty, přičemž zbylý plyn obsahující vodík je odváděn do druhého reaktoru, kde je opět termicky rozštěpen, přičemž je vzniklý vodík spálen za uvolnění tepla potřebného k reakci. Tento postup je tedy energeticky soběstačný a vzhledem k recyklaci plynu je považován za nízkoemisní způsob výroby sazí.<sup>[14]</sup>

Zbylé postupy, jako např. výroba z acetylenu (acetylenová čern), či z petroleje (lampová čern), se používají pouze pro speciální účely a jsou spíše považovány za historické způsoby výroby.

### 1.4.3 Vlastnosti nanočástic oxidu zinečnatého

Oxid zinečnatý je II-VI<sup>[16]</sup> (zinek ve skupině II a kyslík ve skupině VI periodické tabulky) polovodič typu N s poměrně širokým pásem zakázaných energií (3,3eV). Tato charakteristika ovlivňuje jeho chování, jako například optické, elektrické, či piezoelektrické vlastnosti ZnO.<sup>[17]</sup>

Nanočástice ZnO patří mezi nejčastěji vyráběné oxidové nanomateriály.<sup>[18][19]</sup> Uplatnění nachází především při ochraně před UV zářením, baktericidní účinky pak můžeme využít například pro ošetření potravin, či v dezinfekčních prostředcích. Dále nachází uplatnění i v kosmetice (zejména opalovací krémy), či například v nátěrech jako pigment (zinková běloba).<sup>[19]</sup> I přes počáteční obavy z případné toxicity nanočástic pro lidský organismus (z důvodu nedostatku dat o toxicitě nanomateriálů, jakožto nové technologie), je ZnO ve formě nanočástic jedna ze dvou aktivních složek opalovacích krémů (spolu s TiO<sub>2</sub>), které agentura FDA (Food and Drug Administration; americký Úřad pro kontrolu potravin a léčiv) udělila označení GRASE (Generally Recognized As Safe and Effective; Všeobecně označený za bezpečný a efektivní) pro použití v opalovacích krémech.<sup>[20]</sup> Tato vlastnost je dána jeho vysokou absorpcí v UVA a UVB oblasti elektromagnetického spektra.<sup>[17]</sup>

Nanočástice a nanostruktury ZnO jsou v současné době zkoumány zejména pro medicínské a potravinářské účely, a to zejména pro jejich biokompatibilitu v porovnání s ostatními kovovými oxidy.

Nanočástice oxidu zinečnatého jakožto hlavní hydrofobizační složky spolu se siloxany byly studovány ve výzkumu zabývající se úpravou PET vláken  $\gamma$ -methakryloxypropyl trimethoxysilanem a následnou in-situ mineralizací s využitím octanu zinečnatého.<sup>[21]</sup> PET vlákna modifikovaná  $\gamma$ -methakryloxypropyl trimethoxysilanem, který sloužil jako substrát pro růst nanostruktur ZnO, poté vykazovala velmi dobré hydrofobní vlastnosti, v kombinaci s dobrou mechanickou odolností povrchu.

## 1.5 Metody nanášení povlaku na substrát

Existuje celá škála postupů pro nanášení povlaků na určený substrát. Můžeme jmenovat metody všem důvěrně známé, kupříkladu nanášení nátěru pomocí štětce či stříkací pistole si jistě každý z nás vyzkoušel, tak i sofistikovanější metody jako například dip-coating a spin-coating sloužící k přípravě tenkých vrstev z roztoku. Mezi speciální moderní metody pak můžeme zařadit nejrůznější chemické (CVD) a fyzikální depozice (PVD) a jejich variace, které v posledních dvou dekadách zažívají obrovský rozmach, neboť jsou nepostradatelnými metodami v technologii nanomateriálů.<sup>[22]</sup>

Metody atomové depozice jsou vesměs založeny na principu kondenzace a narůstání atomárních vrstev na připraveném substrátu. Tento proces zahrnuje tvorbu mikrostruktur, jež je řízena energií nanášených atomů, přičemž vlivem rozdílné energie může docházet k určité chybovosti strukturní mřížky. Tyto metody, mezi které patří například tepelné napařování, naprašování, či výše zmíněné CVD (chemical vapour deposition), však nejsou využitelné pro práci s polymery.<sup>[22]</sup>

Na druhou stranu, metody založené na prostě fyzikálním principu, jako například dip-coating a spin-coating, jsou jakožto metody přípravy tenkých vrstev z roztoku vhodné pro práci s polymery, pakliže jsou v roztoku těkavého rozpouštědla. S výhodou pak můžeme využít dobrou botnavost a rozpustnost polysiloxanových olejů v toluenu, který je lehce dostupný a levný, přičemž splňuje požadavky na dobré rozpouštědlo pro tyto nanášecí metody.

Pro testování připravených vzorků je potřeba zajistit rovnoměrné nanesení vzorku na substrát v dostatečně tenké vrstvě. K docílení tohoto efektu je volena metoda spin-coating, tj. nanášení připraveného vzorku na rotující rovný povrch, jelikož lépe umožňuje kontrolovat vlastnosti tenké vrstvy. Jako substrát byly použity čtvercové výstřížky zhotovené z polyetyleny, simulující podklad využívaný v praktických aplikacích.

### 1.5.1 Spin coating

Spin coating je hojně využívanou metodou k depozici tenkých až supertenkých vrstev na rovný substrát za využití odstředivé síly působící na vzorek. Výhody této metody jsou nesporné, zejména je však vhodné zmínit dostupnost a cenu této technologie. S výhodou nachází využití například při výrobě fotorezistorů a elektronických součástek, velmi významnou roli hraje při studiu tenkých vrstev speciálních skel a polymerů.



Princip metody je vcelku jednoduchý. Na substrát, upevněný na hřídel spin coateru (typicky se pro upevnění substrátu používá vakuum) je nanášeno malé množství vzorku v těkavém rozpouštědle. Následně je vzorek roztočen na přesně definované otáčky po přesně určený čas. Rychlost otáčení má vliv na tloušťku výsledné vrstvy. Pakliže má vrstva více než 200 nm, hovoříme o tzv. tenké vrstvě, moderními spin coaterými a vhodně zvoleným a připraveným vzorkem však lze připravit i vrstva tenčí než 200 nm (pak hovoříme o tzv. supertenké vrstvě).<sup>[23]</sup>

Z výše uvedené charakteristiky vyplývá, že využití metody spin coating přináší mnoho výhod, nicméně i pro spin coating existují určitá omezení a nevýhody. Můžeme jmenovat například rychlé vyschnutí substrátu, což může být na škodu u některých nanotechnologiích (např. OFET- Organic Field Effect Transistor), kde je potřeba čas k vytvoření krystalů. Jako další nevýhody můžeme jmenovat fakt, že je proces spin coatingu není kontinuální, což může být omezující například při velkovýrobě elektroniky, a to z důvodu relativně zdlouhavé přípravy vzorku. Skutečnost, že je spin coating poměrně zbytečně ztrátový co se týče spotřeby nanášeného materiálu (na substrátu zůstává zhruba 10% nanášené látky ve formě povlaku, zbytek je odhozen odstředivou silou) též není výhodou, zejména při velkoobjemové produkci.<sup>[24]</sup>

## 2 Experimentální část

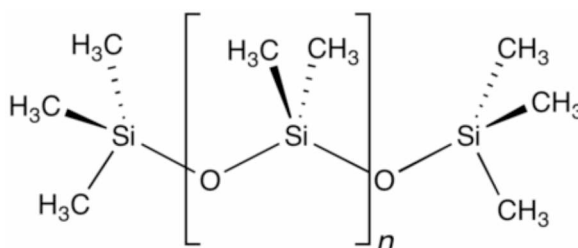
Dlouholetý vývoj a výzkum hydrofobizačních povrchů zařadil silikony mezi nejvíce využívané látky pro tyto účely. Může za to především jejich rozmanitost a modifikovatelnost, jež umožňuje cílené využití pro konkrétní účely.

Pro tuto práci byla konkrétní pojiva povlaků volena jak na základě prověřených hydrofobních vlastností, tak i na základě ceny výsledných povlaků a dostupnosti surovin. Studovány byly dvě báze silikonových povlaků, které byly vyhodnoceny jako efektivní a dostupné hydrofobizační prostředky.

### 2.1 Specifikace použitých látek

#### 2.1.1 Polydimethylsiloxan

První typ povlaků z hlediska použitého pojiva vznikl úpravou polydimethylsiloxanové vazelíny.



Obr. 6: Methyl-terminovaný polydimethylsiloxan <sup>[31]</sup>

Polydimethylsiloxan je však pouhý název sloučeniny, který neodráží vlastnosti polymeru. Jeho konzistence a chování jsou značně závislé na počtu monomerních jednotek výsledného polymeru. Námí použitý PDMS obsahuje až několik milionů strukturních jednotek, což se ve výsledku projeví značnou viskozitou, a svými reologickými vlastnostmi spíše připomíná vazelínu. Ačkoliv by se mohlo zdát, že je použití takto dlouhých řetězců nevýhodné z hlediska manipulace, viskóznější polymery přináší zásadní výhodu – vyšší otěruvzdornost.

Vzhledem k povaze této látky jsme při nanášení využili jeho rozpustnosti v toluenu. Připravenou pracovní látkou tak byl 1% (m/m) roztok PDMS v toluenu. Toluén, jakožto dobře tekavé rozpouštědlo je vhodný k nanášení pomocí spin coateru, zároveň je též snadno dostupné a levné.

Polydimethylsiloxan známe z produktů denní potřeby. Pod komerčním názvem dimethicon ho můžeme nalézt například v kosmetických produktech jakožto hydratační látku, pro jeho povrchově aktivní vlastnosti je pak využíván jako odpěňovač, a to dokonce i v potravinách, kde ho můžeme najít jako E900. Jeho hydrofobní vlastnosti jsou dobře prozkoumány, a běžně se využívají v hydrofobizačních přípravcích (např. filmotvorné spreje na automobilová skla, ochranné prostředky na pryž atd).

Charakteristika:

Vzhled: čirá, velmi viskózní látka

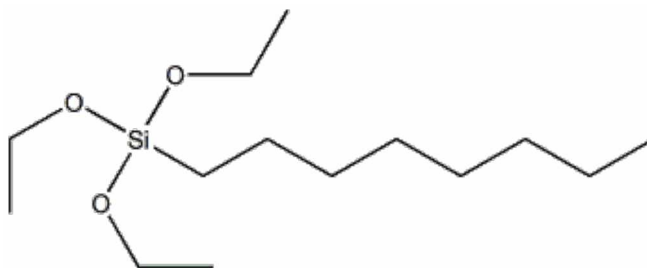
Molekulová hmotnost: 4 000 000-6 000 000 g/mol

Botnavost: diisopropylamin, chloroform, éter, toluen

Výrobce: Lučební závody a.s. Kolín

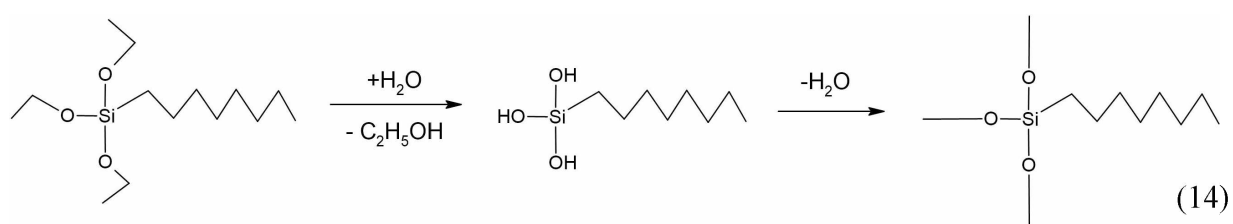
### 2.1.2 Oktyltriethoxysilan

Jako základ druhé sady povlaků byl zvolen oktyltriethoxysilan (OTEOS).



Obr. 7: Oktyltriethoxysilan <sup>[32]</sup>

Na rozdíl od PDMS, který je nanášen v podobě polymeru, je OTEOS pouze výchozí látkou pro polymerační reakci. Jak již bylo výše zmíněno, polysiloxany vznikají ze silanů dvěma reakcemi. Tou první je hydrolýza, při které se na atom křemíku místo odstupující skupiny zanechá hydroxylová skupina. Kondenzací dvou hydroxylových skupin pak dochází k tvorbě polymeru za odstoupení molekuly vody. V úvodu této práce byly tyto reakce demonstrovány na chlorsilanech, kde docházelo k odstoupení HCl. Tato situace je však v mnoha případech nevýhodná, neboť vznikající HCl je silně korozivní a nebezpečná pro manipulaci. Tyto důvody vedly k rozšíření alkoxy silanů, kde po hydrolyzační reakci odstupuje příslušný alkohol.



Rovnice 14: Hydrolýza a polykondenzace oktyltriethoxysilanu

Výhodou použití nepolymerní filmotvorné látky spočívají ve snadné manipulaci, která nevyžaduje její další úpravu, jelikož samotný OTEOS je dodáván v kapalné formě o nízké viskozitě, což umožňuje bezproblémové nanášení pomocí spin coatingu.

Hydrolýza a následná kondenzace uspokojivě probíhá i za běžných laboratorních podmínek, přičemž voda potřebná k hydrolýze je obsažena ve vzduchu. Vzhledem k povaze substrátu jsme vyhodnotili, že zvyšování teploty k podpoření reakce je riskantní, a raději jsme zvolili spontánní průběh reakce.

Charakteristika:

Vzhled: čirá viskózní kapalina

Hustota: 0,88 g/ml

Výrobce: Lučební závody a.s. Kolín

### 2.1.3 Saze

Jak již bylo dříve zmíněno, jako jedno ze dvou základních aditiv jsme pro přípravu formulace požadovaných vlastností zvolili saze, a to ze dvou hlavních důvodů. Zakomponováním sazí do silikonového oleje předpokládáme zvýšení viskozity, a tudíž vyšší otěruvzdornost po nanesení na substrát. Druhým důvodem je elektrická vodivost uhlíku; tato vlastnost nám umožňuje částečné zamezení kumulace elektrického náboje na povrchu. Mimo tyto dvě skutečnosti můžeme též přičíst fakt, že jsou saze samy o sobě hydrofobní, můžeme tedy počítat s pozitivními efekty co se týče zvýšení hydrofobity formulace.

Charakteristika:

Vzhled: černý prášek

Výrobce: CS CABOT, spol. s r.o.

### 2.1.4 Nanočástice oxidu zinečnatého

Druhý typ námi připravovaných povlaků zahrnoval modifikaci silikonových pojiv nanočásticemi oxidu zinečnatého.

Hlavním důvodem použití oxidu zinečnatého je velký povrch částic v disperzi. Jako další důvody můžeme jmenovat jeho částečnou elektrickou vodivost, či jeho schopnost ochrany vůči UV záření.

Charakteristika:

Vzhled: bílý prášek

Hustota: 5,6 g/cm<sup>3</sup>

Velikost částic: 40-100 nm

Výrobce: BOCHEMIE a.s.

## 2.2 Specifikace použitých zařízení a přístrojů

Spin Coater AC-200 – Moderní spin coater vybavený dotykovým displejem umožňující nastavení otáček až do 12000 ot./min.

CAM 100 – Zařízení pro stanovení úhlů smáčení mezi testovaným povrchem a testovací kapalinou. Zařízení je složeno z kamery, nastavitelného stojanu a úchytu pro mikropipetu. Záznam kapky z kamery je automaticky zpracován a vyhodnocen v programu CAM 100 od stejného dodavatele, výrobce udává přesnost  $\pm 0,1^\circ$ .<sup>[25]</sup>

## 2.3 Příprava vzorků

Cílem práce bylo připravit 20 modelových povlaků pro stanovení jejich kluzných vlastností. Zvolili jsme koncentrace aditiv tak, aby odpovídaly řadě 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5 % (m/m).

### 2.3.1 Příprava vzorků na bázi PDMS

V první fázi přípravy byl připraven 1 % (m/m) roztok PDMS v toluenu. Po nabotnění a úplném rozpuštění PDMS byl roztok přelit do zásobní lahve, se kterou jsme dále pracovali při přípravě roztoků.

Příprava jednotlivých vzorků probíhala navážením zásobního roztoku PDMS, z čehož byla následně vypočítána navážka přidaného aditiva tak, aby hmotnostní procento odpovídalo námi požadované hodnotě. Tímto způsobem byly připraveny následující vzorky na bázi PDMS, jejichž složení popisují tabulky 1 a 2.

*Tabulka 1: Složení vzorků na bázi PDMS s přidavkem uhlikatých sazí*

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)
1	0,25
2	0,5
3	0,75
4	1
5	1,5

*Tabulka 2: Složení vzorků na bázi PDMS s přidavkem nanočástic ZnO*

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)
11	0,25
12	0,5
13	0,75
14	1
15	1,5

Aditiva byla dále rozdispergována do roztoku na dispergačním radiálním míchadle po dobu 15 minut při 2000 ot./min.

### **2.3.2 Příprava vzorků na bázi OTEOS**

Příprava vzorků probíhala analogicky k přípravě polydimethylsiloxanových vzorků s tím rozdílem, že odpadla nutnost použití toluenu jakožto rozpouštědla vzhledem k tomu, že je oktyltriethoxysilan dodáván ve formě málo viskózní kapaliny.

Přiměřené množství OTEOS (okolo 100 g) bylo naváženo do míchací nádoby, a z navážky byla vypočítána navážka použitého aditiva tak, aby odpovídala požadovanému hmotnostnímu procentu aditiva v pojivu. Složení jednotlivých vzorků popisují tabulky 3 a 4.

*Tabulka 3: Složení vzorků na bázi OTEOS s přidavkem uhlíkatých sazí*

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)
6	0,25
7	0,5
8	0,75
9	1
10	1,5

Tabulka 4: Složení vzorků na bázi OTEOS s přidavkem nanočástic ZnO

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)
16	0,25
17	0,5
18	0,75
19	1
20	1,5

Aditiva byla dále rozdispergována do roztoku na dispergačním radiálním míchadle po dobu 15 minut při 2000 ot./min.

#### 2.4 Nanášení zkušebních filmů

Výše popsané roztoky byly připraveny k nanášení pomocí spin coateru. Na připravené polyethylenové výstřižky o rozměrech 1x1 cm byl aplikován zhruba 1ml roztoku pomocí injekční stříkačky. Vzorek byl pak pomocí spin coateru rozprostřen do tenké vrstvy po dobu 30 s při 500 ot./min, přičemž zrychlení spin coateru bylo zvoleno tak, aby byla požadovaná rychlost dosažena již v první sekundě.

#### 2.5 Měření povrchové energie

Jedno z hlavních hodnotících kritérií, které bylo studováno v souvislosti s hydrofobitou připravených povrchů byla hodnota povrchové energie.

##### 2.5.1 Povrchová energie

Povrchová energie je definována jako energie, potřebná k zvětšení povrchu o jednotku plochy. Přímou souvislost má s povrchovou prací, jež je definována jako práce dodávaná systému, k docílení změny velikosti povrchu látky. To souvisí se snižováním Gibbsovy energie systému, přičemž platí, že se systém vždy snaží dosáhnout minima, což znamená, že se systém snaží zaujmout co nejmenší mezifázový povrch. Z geometrických těles má nejmenší povrch za



konstantního objemu koule, což můžeme pozorovat například u kapiček vody, které zaujímají kulovitý tvar.

V případě kapky na povrchu pevné látky, kterou se v této práci zabýváme platí, že povrchová energie povrchu je charakterizována tzv. úhlem smáčení  $\Phi$  (někdy též označován jako kontaktní úhel), tj. úhlem mezi kapkou rozpouštědla a rovinou povrchu. Tento úhel závisí povrchových napětích mezi jednotlivými fázemi (s-g, s-l, l-g) a je dán jejich vektorovým součtem. Úhel  $\Phi$  je pak charakterizován Youngovou rovnicí v podobě:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} \quad (15)$$

*Rovnice 15: Youngova rovnice<sup>[26]</sup>*

Měření kontaktních úhlů je klíčové pro experimentální určení hodnot povrchové energie testovaných vzorků, neboť právě kontaktní úhly rozdělují povrchy na lyofobní a lyofilní (v případě, že se zabýváme vodou pak hovoříme o hydrofobních a hydrofilních površích).

### 2.5.2 Měření kontaktních úhlů

Samotné měření kontaktních úhlů probíhalo na přístroji CAM 100. Přístroj se sestává z nastavitelného podstavce pro umístění vzorku, Hamiltonovy mikropipety, zdroje světla (červená LED) a kamery. Celá sestava je připojena k počítači, kde probíhá samotné měření pomocí programu CAM 100.

Měření bylo provedeno třikrát pro každou testovací kapalinu. Testovací kapaliny pro tento experiment byly voda, ethylenglykol, formamid a diiodmethan.

Vzorky připravené k měření byly vloženy na podstavec a vycentrovány tak, aby na kameře zaujímaly prostor ve spodní části. Toho bylo docíleno pomocí stavitelných šroubů na podstavci. Následně byla do stojanu umístěna Hamiltonova mikropipeta naplněná testovací kapalinou tak, aby zaujímala prostor v horní části obrazovky, ale zároveň tak daleko od povrchu, aby byla dráha letu kapky co nejmenší, a předešlo se tak případné deformaci kapky vlivem dopadu. Měření 20 snímků s frekvencí 1 snímek za sekundu bylo spuštěno právě v momentu, kdy kapka dopadla na měřený povrch. Po vytvoření snímků bylo nutné nastavit vyhodnocovací parametry, kterými bylo určení roviny (baseline, upravená funkcí tilt), a

nastavení kontrastu mezi kapkou a pozadím (parametr threshold). Po nastavení přístroje byly automaticky vyhodnoceny styčné úhly kapky a výsledky exportovány do programu MS Excel.

Následně byly analyzovány hodnoty úhlů pro první sekundu měření.

### 2.5.3 Vyhodnocení pomocí Owens-Wendt-Rabel-Kaelbenovy metody

Z naměřených kontaktních úhlů byly vypočítány hodnoty povrchové energie. K tomuto účelu byla využita metoda založená na Owens-Wendt-Rabel-Kaelbenově teorii (dále jen OWRK), která říká, že celková povrchová energie je součtem všech přitažlivých sil vyskytujících se v systému [30]. Závislost velikosti těchto sil vzhledem ke styčnému úhlu  $\theta$  popisuje vztah:

$$\gamma_{lg} (1 + \cos\theta) = 2 \left( \sqrt{\sigma_s^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\sigma_s^p \gamma_{lg}^p} \right) \quad (16)$$

*Rovnice 16: Spojení rovnice adhezni práce s Youngovou rovnicí*

V kapalině se pak jedná o Londonovy disperzní síly, dipól-dipól interakce, dipól-molekulové síly a vodíkové můstky. Zkráceně pak zapisujeme složky sil jako disperzní ( $\sigma^d$ ) a polární ( $\sigma^p$ ). Tyto hodnoty jsou tabelovány pro většinu testovacích kapalin a jsou volně dohledatelné.

Zapsáním rovnice 16 ve tvaru:

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (17)$$

*Rovnice 17: Rovnice přímky pro výpočet povrchové energie metodou OWRK*

získáváme rovnici přímky v souřadném systému  $y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$ ,  $x = \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$ , a jejíž směrnice odpovídá hodnotě  $\sqrt{\sigma_s^p}$ .

Dosažením hodnot do grafu tak ze směrnice přímky a úseku získáme velikost povrchové energie daného povrchu.

### Postup výpočtu:

Hodnoty naměřených úhlů pro daná rozpouštědla ze třech měření pro první sekundu měření byly zprůměrovány a zaneseny do tabulky 5.

Tabulka 5: Tabulka naměřených kontaktních úhlů pro PDMS

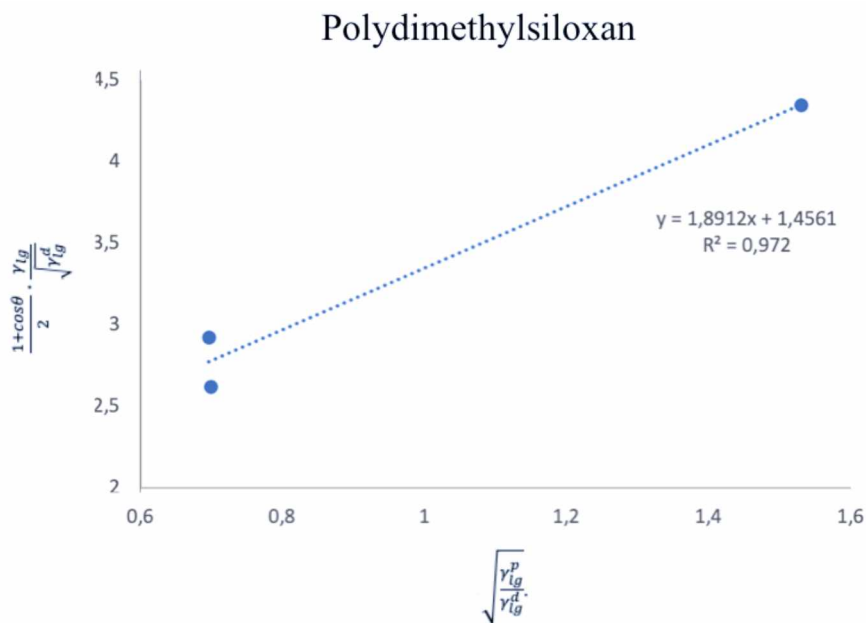
voda	ethylenglykol	formamid	dijodmethan
116,24°	112,61°	111,73°	74,86°

Z tabelovaných hodnot<sup>[28][29]</sup> disperzních a polárních složek povrchového napětí rozpouštědel byla sestavena pracovní tabulka 6:

Tabulka 6: Tabelované hodnoty složek povrchového napětí pro použité testovací kapaliny (pozn.: uvedené hodnoty jsou zapsány v  $\text{mJ/m}^2$ )<sup>[28] [29]</sup>

rozpouštědlo	$\gamma_{lg}$	$\gamma_{lg}^d$	$\gamma_{lg}^p$
voda	72,8	21,8	51
ethylenglykol	48,8	32,8	16
formamid	58,2	39,2	19
dijodmethan	50,8	49,5	1,3

Dosažením hodnot z tabulek 5 a 6 do rovnice 17 byly vypočítány hodnoty pro sestavení grafu. Následně byl sestaven graf závislosti  $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$  na  $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$ , příklad pro stanovení povrchové energie PDMS je znázorněn na obrázku 8.



Obrázek 8: Graf závislosti  $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$  na  $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$  k určení povrchové energie PDMS metodou OWRK

Ze směrnice přímky, které odpovídá výraz  $\sqrt{\sigma_s^p}$ , a jejího úseku, kterému odpovídá výraz  $\sqrt{\sigma_s^d}$ , byla následujícím způsobem vypočítána povrchová energie vzorku:

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d = \sqrt{\sigma_s^p}^2 + \sqrt{\sigma_s^d}^2 = k^2 + q^2$$

$$\sigma_s = 1,8912^2 + 1,4561^2 = 5,6969 \text{ mJ/m}^2$$

### 3 Výsledky a diskuze

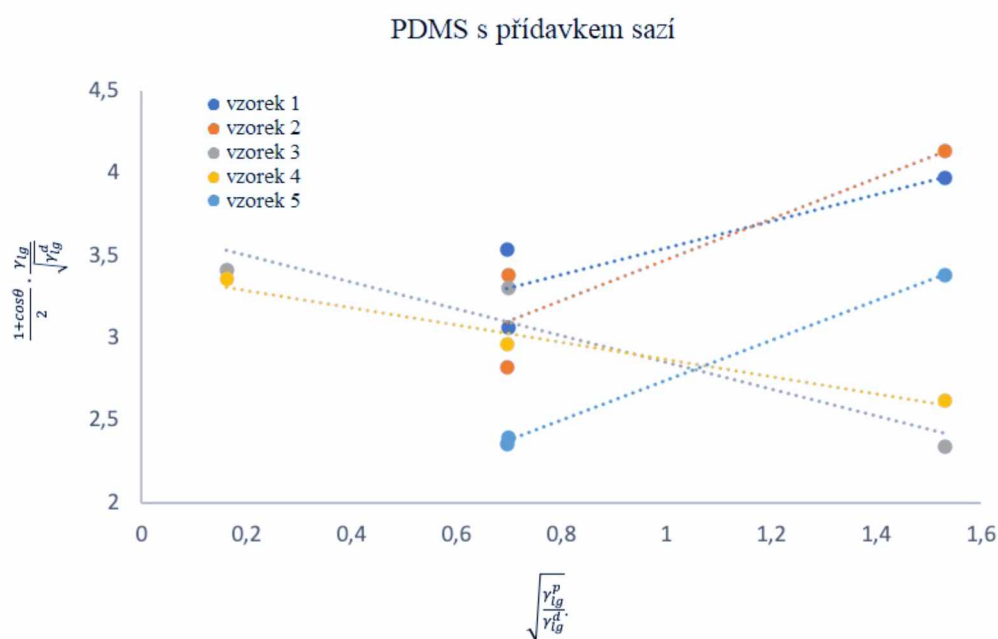
Způsobem popsaným v kapitole 2.5 byly stanoveny hodnoty povrchové energie  $\sigma_s$  pro všechny připravené formulace povlaků. Dle postupu uvedeném v kapitole 4.3 byly pro všechny připravené povlaky stanoveny kontaktní úhly testovacích kapalin. Následně byly z naměřených hodnot vypočítány hodnoty povrchové energie  $\sigma_s$ . Hodnoty stanovených povrchových energií jsou uvedeny v tabulkách 7, 9, 11, 13. Výsledky měření kontaktních úhlů vody k diskuzi hydrofobity jsou uvedeny v tabulkách 8, 10, 12, 14.

Zvláštní pozornost je věnována zlepšení hydrofobních vlastností oproti povlaku bez příměsí aditiv a samotnému polyethylenovému substrátu bez hydrofobizační úpravy (HDPE).

### 3.1 Povlaky na bázi PDMS s přidavkem sazí

Obrázek 9 znázorňuje grafické závislosti  $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$  na  $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$  pro vzorky na bázi

PDMS s obsahem sazí, které odpovídají koncentrační řadě 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5 % (m/m). Z grafických závislostí byla následně sestavena tabulka 7 s vypočtenými hodnotami povrchové energie  $\sigma_s$ .



Obrázek 9: Grafické znázornění OWRK metody stanovení povrchové energie pro vzorky 1-5 (PDMS s přidavkem sazí)

Tabulka 7: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 1-5 (PDMS s přidavkem sazí)

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)	$\sigma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
HDPE	-	19,71
PDMS	0	5,70
1	0,25	8,14
2	0,5	7,30
3	0,75	14,25
4	1	11,81
5	1,5	3,82

Z tabulky 7 se zdá, že měření povrchové energie vzorků neposkytuje jasnou závislost vzhledem ke koncentraci aditiv. Ve skutečnosti je však na vině podstata fyzikálního měření, která neumožňuje přesné stanovení povrchové energie heterogenního systému. Při měření vzorků bylo vždy přítomné určité zkreslení měření způsobené zejména nerovnostmi na povrchu substrátu, či nerovnoměrnou dispergací přidaného aditiva, což vyvolávalo místa s různou mírou lyofility/lyofobity. Též bylo zjištěno, že diiodmethan, jakožto jedna z testovacích kapalin zatěžuje většinu měření výraznou odchylkou, což by mohlo naznačovat jeho degradaci např. vlivem UV záření.

Pomineme-li však tyto chyby, které jsou pro toto měření prakticky nevyhnutelné, můžeme sledovat postupné snižování povrchové energie až na hodnotu 3,82 mJ/m<sup>2</sup>, což se dá oproti hodnotě naměřené pro polyethylen upravený samotným PDMS (5,70 mJ/m<sup>2</sup>) považovat za výrazné snížení.

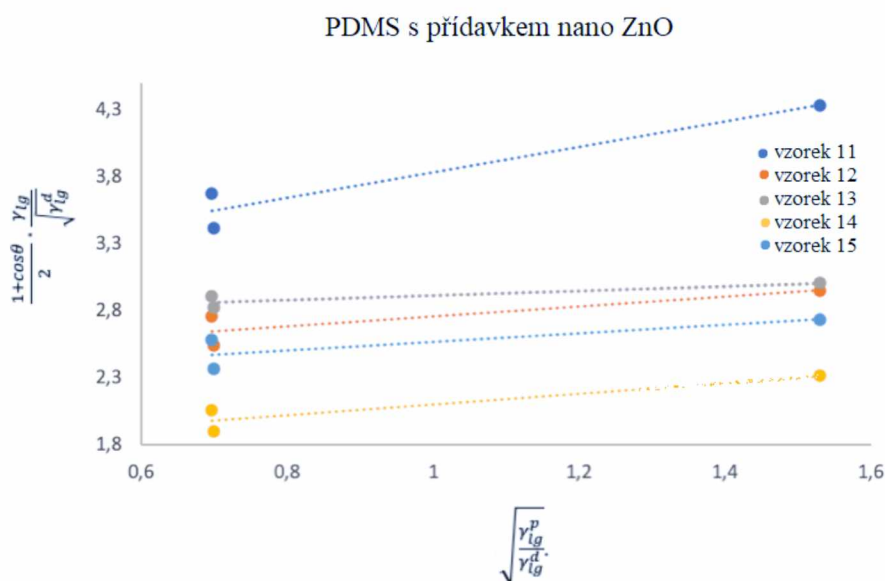
Chceme-li diskutovat pouze hydrofobitu povlaků, tj. schopnost povrchu odpuzovat vodu, je vhodné vycházet z naměřených hodnot úhlů smáčení vody (viz tabulka 8).

*Tabulka 8: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 1-5 (PDMS s přidavkem sazí)*

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)	kontaktní úhel [°]
HDPE	-	90,79
PDMS	0	116,24
1	0,25	119,38
2	0,5	118,04
3	0,75	134,4
4	1	131,57
5	1,5	124,46

Zde je možno pozorovat postupné zlepšení hydrofobních vlastností povlaků, a to až do koncentrace odpovídající 0,75 % (m/m) sazí, kde pozorujeme zlepšení hydrofobity v porovnání s PDMS o 15,6 %, ve srovnání s neupraveným polyethylenem pak dokonce o 48 %. Další zvyšování koncentrace aditiva již nepřináší pozitivní efekty týkající se zlepšení hydrofobity, spíše je naopak možné pozorovat klesající trend. Tento efekt poklesu kontaktního úhlu je možné přisoudit zvýšení míry heterogenity systému sazemi, které nebyly z důvodu vysoké koncentrace dispergovány v pojivu, a působily tak obdobně jako cizí částice.

### 3.2 Povlaky na bázi PDMS s přidavkem nanočástic ZnO



Obrázek 10: Grafické znázornění OWRK metody stanovení povrchové energie pro vzorky 11-15 (PDMS s přidavkem ZnO)

Obdobně jako u povrchové energie povlaků na bázi PDMS s přidavkem uhlíkatých sazí, ani u PDMS s přidavkem nanočástic ZnO nelze určit jasný trend snižování povrchové energie. Z tabulky povrchových energií těchto povlaků lze pozorovat spíše fluktuaci okolo hodnoty 6 mJ/m<sup>2</sup>, těžko však můžeme hovořit o konvergenci k nižším hodnotám.

Tabulka 9: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 11-15 (PDMS s přidavkem ZnO)

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)	$\sigma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
HDPE	-	19,71
PDMS	0	5,70
11	0,25	9,20
12	0,5	5,86
13	0,75	7,58
14	1	3,03
15	1,5	5,17

Budeme-li však hodnotit výsledky z hlediska kontaktních úhlů, zjistíme, že hydrofobní vlastnosti těchto povlaků vykazují výrazné zlepšování s maximem při koncentraci 1% (m/m)

s úhlem smáčení 134,65°, což znamená zlepšení hydrofobity oproti PDMS bez příměsi aditiv o 15,8 % a 48,3 % oproti polyethylenu. Tabulka 10 obsahuje porovnání kontaktních úhlů pro jednotlivé formulace.

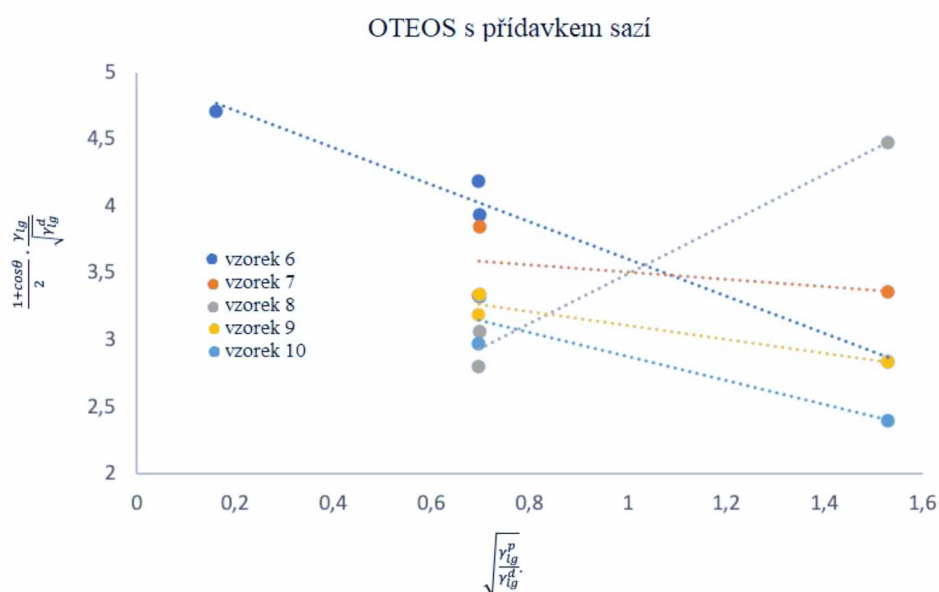
Tabulka 10: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 11-15 (PDMS s přidavkem ZnO)

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)	kontaktní úhel [°]
HDPE	-	90,79
PDMS	0	116,24
11	0,25	116,38
12	0,5	128,40
13	0,75	127,90
14	1	134,65
15	1,5	130,49

### 3.3 Povlaky na bázi OTEOS s přidavkem sazí

Obdobným způsobem, jako byly hodnoceny formulace na bázi PDMS, byly posuzovány i povlaky na bázi OTEOS s obsahem sazí. Byl sestaven kombinovaný graf závislosti  $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$ .

na  $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$  pro 5 vzorků o různých koncentracích aditiva (viz obrázek 11) a z něj byly stanoveny hodnoty povrchové energie  $\sigma_s$ , které byly zpracovány do tabulky 11.



Obrázek 11: Grafické znázornění OWRK metody stanovení povrchové energie pro vzorky 6-10 (OTEOS s přidavkem sazí)



Tabulka 11: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 6-10 (OTEOS s přidavkem sazí)

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)	$\sigma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
HDPE	-	19,71
OTEOS	0	7,47
6	0,25	26,80
7	0,5	14,32
8	0,75	6,13
9	1	13,39
10	1,5	15,04

Z hlediska povrchové energie vyplývá výrazné zvýšení povrchové energie (mimo vzorek 8, odpovídající 0,75 %), což by teoreticky znamenalo zhoršení kluzných vlastností a hydrofobity.

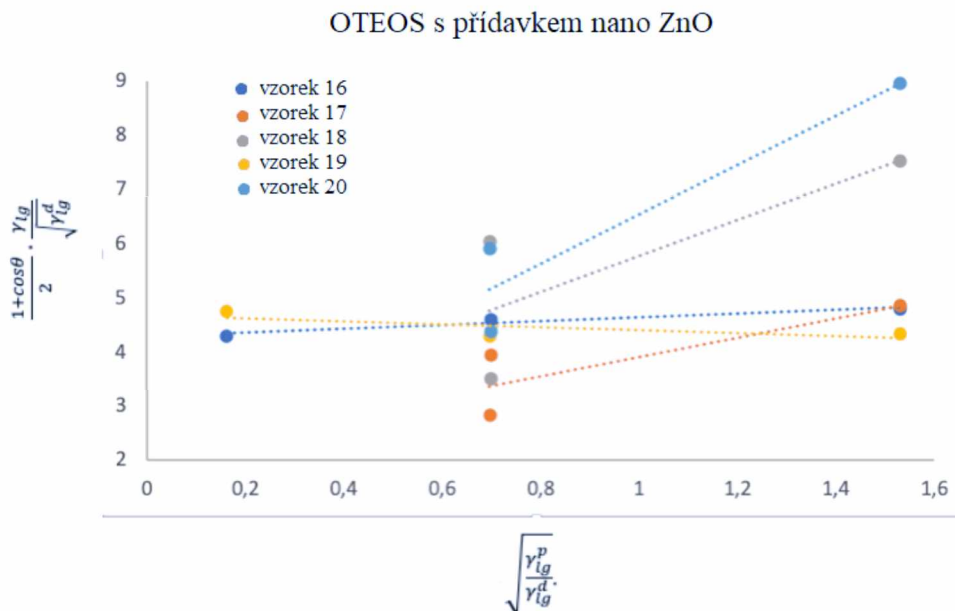
Tabulka 12: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 6-10 (OTEOS s přidavkem sazí)

vzorek	koncentrace sazí v % (m/m)	kontaktní úhel [°]
HDPE	-	90,79
OTEOS	0	125,59
6	0,25	129,50
7	0,5	124,64
8	0,75	115,20
9	1	129,50
10	1,5	133,77

Diskuzí kontaktních úhlů však zjišťujeme zlepšení u většiny vzorku, paradoxně vyjma vzorku číslo 8, u kterého byla stanovena nejnižší hodnota povrchové energie. Tento paradox dokazuje, že hodnota povrchového napětí není směrodatná pro hydrofobitu, neboť je zatížena mnoha odchylkami s hydrofobitou nesouvisejícími. Nejlepší výsledky z hlediska kontaktních úhlů pro vodu pozorujeme při koncentraci 1,5 % (m/m), pro kterou byl naměřen úhel 133,77°, tj. zlepšení hydrofobity o 6,5 % oproti OTEOS bez obsahu aditiv. V porovnání s polyethylenovým substrátem je pak zlepšení o 47,3 %.

### 3.4 Povlaky na bázi OTEOS s přidavkem nanočástic ZnO

Postup byl opakován i pro povlaky zahrnující bázi OTEOS upravené přidavky oxidu zinečnatého ve formě nanočástic.



Obrázek 12: Grafické znázornění OWRK metody stanovení povrchové energie pro vzorky 16-20 (OTEOS s přidavkem ZnO)

Tabulka 13: Stanovení hodnoty povrchové energie pro vzorky 16-20 (OTEOS s přidavkem ZnO)

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)	$\sigma_S$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
HDPE	-	19,71
OTEOS	0	7,47
16	0,25	18,59
17	0,5	7,76
18	0,75	17,01
19	1	21,94
20	1,5	24,64

Z tabulky je patrné zvýšení hodnoty povrchové energie, v některých případech až trojnásobné oproti vzorku upravenému pouhým oktyltriethoxysilanem. Ač je z předchozích měření patrné, že povrchová energie upraveného materiálu nemusí být nutně klíčová

v posuzování hydrofobity povlaku, ani analýza kontaktních úhlů nepřinesla uspokojivé výsledky, viz tabulka 14.

*Tabulka 14: Měření kontaktních úhlů vody pro vzorky 16-20 (OTEOS s přidavkem ZnO)*

vzorek	koncentrace ZnO v % (m/m)	kontaktní úhel [°]
HDPE	-	90,79
OTEOS	0	125,59
16	0,25	112,58
17	0,5	112,11
18	0,75	91,99
19	1	116,20
20	1,5	81,52

Oproti předchozím povlakům zde můžeme pozorovat výrazné zhoršení hydrofobních vlastností, a to až do té míry, že některé vzorky (18, 20) začínají vykazovat chování hydrofilní, to znamená, že ošetřený povlak smáčí.

Tento efekt je patrně způsoben špatným zesíťováním připravených povrchů, přičemž předpokládáme, že hydroxylové skupiny navázané při hydrolýze nestihly z časových důvodů zkondenzovat, a jejich přítomnost pak výrazně zvýšila hydrofilitu systému.

## Závěr

Pomocí měření kontaktních úhlů u připravených povlaků na bázi silikonů upravených aditivy byly experimentálně stanoveny hodnoty povrchové energie těchto povlaků. K vyhodnocení výsledků byla využita OWRK regresní metoda.

Tyto povlaky byly navrženy tak, aby zlepšovaly kluzné a hydrofobní vlastnosti samotných substrátů, čehož bylo ve většině případů uspokojivě dosaženo.

Kromě povrchové energie byly též sledovány vlastnosti kapky samotné vody, jejíž styčný úhel udává hydrofobitu dané formulace.

Zkoumáním chování vodní kapky u polydimethylsiloxanových povlaků byly vyvozeny dva závěry. Tím prvním je již prokázaná skutečnost, že PDMS sám o sobě výrazně zlepšuje hydrofobitu polyethylenových povrchů, a jeho využití jako pojivo pro hydrofobní přípravky je logickým důsledkem této skutečnosti. Jako druhý závěr jsme vyvodili fakt, že výběrem vhodných aditiv, jako jsou saze či ZnO ve formě nanočástic, lze hydrofobní vlastnosti samotného PDMS znatelně zlepšit. Nejlepší výsledky byly dosaženy při použití PDMS báze s přídatkem 1 % (m/m) nanočástic ZnO, jež zlepšil vlastnosti PDMS o 15,8 %, nejlepší výsledky povlaku na bázi PDMS s přídatkem sazí vykazuje koncentrace 0,75 % (m/m), zlepšující hydrofobitu povlaku o 15,6 %. Zlepšení hydrofobity použitím povlaků na bázi PDMS bylo oproti samotnému polyethylenového substrátu o 48 %.

Povlaky na bázi oktyltriethoxysilanu se též jeví jako vhodné přípravky k hydrofobizaci polyethylenu, je ovšem zapotřebí si uvědomit, že k dosažení uspokojivých výsledků je nutno dodržet technologické podmínky takové, aby mohlo dojít k hydrolyze a následné polykondenzaci. Nedodržení těchto podmínek, jako je teplota, čas a vlhkost prostředí se může negativně projevit na hydrofobitě povlaku. Tento nežádoucí jev byl pozorován v řadě vzorků na bázi OTEOS modifikovaných nanočásticemi ZnO, kde z časových důvodů nedošlo k dostatečnému zesíťování povlaku. Velké množství hydroxylových skupin v povlaku pak mělo velmi negativní vliv na hydrofobitu studovaných povlaků.

Pro praktickou aplikaci proto doporučujeme vzorky vystavit vodní vlhkosti a následně zahřívat při teplotě 60°C.

Pro povlaky na bázi OTEOS byla jako nejlepší hodnocena formulace obsahující 1,5 % (m/m) sazí, která oproti samotnému pojivu zlepšila hydrofobitu o 6,5 %; ve srovnání s polyethylenovým substrátem byla hydrofobita zlepšena o 47,3 %.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ELVERS, B. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7th, completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2011, 40 sv. ISBN 978-3-527-32943-4.
- [2] SSCP USA: *Siloxane Chemistry* [online]. [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: [http://sscpusa.com/technology/Siloxane\\_Chemistry.pdf](http://sscpusa.com/technology/Siloxane_Chemistry.pdf)
- [3] *Wired Chemist: Common Bond Energies* [online]. [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: [http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond\\_energies\\_lengths.html](http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html)
- [4] TANT, M. R., CONNELL, J.W. a MCMANUS, H. L. N. *High-temperature properties and applications of polymeric materials*. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. ISBN 9780841233133.
- [5] CHANG, H., TU, K., WANG, X. a LIU, J. Facile Preparation of Stable Superhydrophobic Coatings on Wood Surfaces using Silica-Polymer Nanocomposites. *Bioresources* [online]. NORTH CAROLINA STATE UNIV DEPT WOOD, 2015, 10(2), 2585-2596 [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.15376/biores.10.2.2585-2596. ISSN 1930-2126.
- [6] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, xxvii, 920 s. ISBN 0-7506-4132-0.
- [7] ARKLES, B. (1996). Grignard Reagents and Silanes. 10.1201/b16932-33.
- [8] ROCHOW, E. The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1945, 67(6), 963-965 [cit. 2019-11-27]. DOI: 10.1021/ja01222a026. ISSN 0002-7863.
- [9] JUNG, D., HAN, J. a YOO, B. Thermal hydrosilylation of olefin with hydrosilane. Preparative and mechanistic aspects. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. Elsevier B.V, 2011, 696(23), 3687-3692 [cit. 2019-11-27]. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.08.019. ISSN 0022-328X.

[10] *Omyacarb® Extra* [online]. [cit. 2020-07-11]. Dostupné z:  
<https://www.omya.com/Pages/Omyacarb.aspx>

[11] MATTI MARICQ, M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science* [online]. Elsevier, 2007, **38**(11), 1079-1118 [cit. 2019-12-29]. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.08.001. ISSN 0021-8502.

[12] PANTEA, D., DARMSTADT, H., KALIAGUINE, S. a ROY, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science* [online]. Elsevier B.V, 2003, **217**(1), 181-193 [cit. 2019-11-28]. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00550-6. ISSN 0169-4332.

[13] LI, M., XU E., WANG T. a LIU J. Adsorption Equilibria of Binary Gas Mixtures on Graphitized Carbon Black. *Langmuir* [online]. 2012, **28**(5), 2582-2588 [cit. 2019-11-28]. DOI: 10.1021/la203387h. ISSN 0743-7463.

[14] *Carbon Black* [online]. [cit. 2019-12-29]. Dostupné z:  
<https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch06/final/c06s01.pdf>

[15] *Heating of carbon black* [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: [http://wiki.zero-emissions.at/index.php?title=Heating\\_of\\_carbon\\_black#Production\\_processes](http://wiki.zero-emissions.at/index.php?title=Heating_of_carbon_black#Production_processes)

[16] NEUMARK, G., KUSKOVSKY, I. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials: Doping Aspects of Zn-Based Wide-Band-Gap Semiconductors*, ed. by P.C. Safa Kasap (Springer, 2007), pp. 843–854. doi:10.1007/978-0-387-29185-7\_35

[17] SIRELKHATIM, A., MAHMUD, S., SEENI, A., KAUS, N., ANN, L., BAKHORI, S., HASAN, H. a MOHAMAD, D. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, **7**(3), 219-242 [cit. 2019-11-20]. DOI: 10.1007/s40820-015-0040-x. ISSN 2311-6706

[18] PICCINNO, F., GOTTSCHALK, F., SEEGER, S. a NOWACK, B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, **14**(9), 1-11 [cit. 2019-11-20]. DOI: 10.1007/s11051-012-1109-9. ISSN 1388-0764.

[19] ZHANG, Y., LEU, Y., AITKEN, R. a RIEDIKER, M. Inventory of Engineered Nanoparticle-Containing Consumer Products Available in the Singapore Retail Market and Likelihood of Release into the Aquatic Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. Basel: MDPI, 2015, **12**(8), 8717-8743 [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.3390/ijerph120808717. ISSN 1661-7827.

[20] *FDA advances new proposed regulation to make sure that sunscreens are safe and effective*[online]. 2019 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/fda-advances-new-proposed-regulation-make-sure-sunscreens-are-safe-and-effective>

[21] WANG, M., ZHANG, M., PANG, L., YANG, C., ZHANG, Y., HU, J. a WU, G. Fabrication of highly durable polysiloxane-zinc oxide (ZnO) coated polyethylene terephthalate (PET) fabric with improved ultraviolet resistance, hydrophobicity, and thermal resistance. *Journal of Colloid And Interface Science* [online]. Elsevier, 2019, **537**, 91-100 [cit. 2019-11-28]. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.105. ISSN 0021-9797.

[22] BUNSHAH, R. F. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology and applications*. 2nd rev. ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1994. ISBN 0-8155-1337-2.

[23] HALL, D. B., UNDERHILL P. a TORKELSON, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1998, **38**(12), 2039-2045 [cit. 2019-11-20]. DOI: 10.1002/pen.10373. ISSN 0032-3888.

[24] *Ossila: Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques* [online]. [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>

[25] *Contact Angle Meter - CAM 100: CAM 100 brochure* [online]. [cit. 2020-07-11].  
Dostupné z: <https://www.yumpu.com/en/document/read/6105835/cam-100-brochure>

[26] ČIČMANEC, P., HÁJEK, M., DROBNÁ H., FROLICH, K. a vydavatel UNIVERZITA PARDUBICE. KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE NAKLADATEL. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vydání druhé opravené. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019, 390 stran v různém stránkování. ISBN 978-80-7560-244-2.

[27] *Polysiloxanes* [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z:  
<https://polymerdatabase.com/polymer%20index/polysiloxanes.html>

[28] KWOK D.Y., NEUMANN A.W., Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science* 81 (1999) 167-249.

[29] TOUSSAINT A.F., LUNER, P., in *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal, editor, VSP, Utrecht, The Netherlands, 1993, p. 385.

[30] VAN OSS, C. J. *Interfacial forces in aqueous media*. New York: Marcel Dekker, 1994, 440 s.. ISBN 0-8247-9168-1.

[31] *PDMS: a review* [online]. [cit. 2020-07-11]. Dostupné z:  
<https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/the-poly-di-methyl-siloxane-pdms-and-microfluidics-2/>

[32] *Octyltriethoxysilane: Organic Silicones* [online]. [cit. 2020-07-11]. Dostupné z:  
[http://www.worldyachem.com/product\\_info\\_en/id/11741.html](http://www.worldyachem.com/product_info_en/id/11741.html)